

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-089311

(43)Date of publication of application : 03.04.1989

(51)Int.Cl.

H01G 1/01

H01B 1/16

H01G 4/30

(21)Application number : 62-245180

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1987

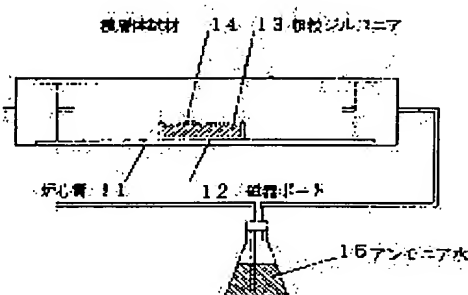
(72)Inventor : NIWA HIROSHI
YOKOYA YOICHIRO
KAGATA HIROSHI
KATO JUNICHI
MIHARA TOSHIHIRO

(54) INTERNAL ELECTRODE PASTE FOR LAMINATED CERAMIC OBJECT

(57)Abstract:

PURPOSE: To completely remove organic binder without crack, etc. and to prevent an insulating resistance from decreasing and baking density from reducing by employing internal electrode paste for laminated ceramic object made of a predetermined material.

CONSTITUTION: Internal electrode paste for a laminated ceramic object contains Cu_2O having $0.1\text{W}10\mu\text{m}$ of mean particle size as its starting material, and $0.5\text{W}10\text{wt.}\%$ of organic binder and solvent added to the Cu_2O or the Cu_2O and inorganic component to be added. In this case, a magnetic boat 12 which places bound-out laminated sample 14 is introduced into a furnace tube 11 having 50mm of inner diameter in a tubular passage, nitrogen gas of 1 liter/min in which 3wt.% of ammonia water 15 at 20°C is bubbled is fed, held at 450°C for 8 hours, thereby reducing the internal electrode.



⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-89311

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)4月3日

H 01 G 1/01

7048-5E

H 01 B 1/16

A-8832-5E

H 01 G 4/30

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 積層セラミック体用内部電極ペースト

⑯ 特 願 昭62-245180

⑰ 出 願 昭62(1987)9月29日

⑱ 発 明 者	丹 羽 洋	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	橋 谷 洋 一 郎	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	加 賀 田 博 司	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	加 藤 純 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	三 原 敏 弘	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中 尾 敏 男	外 1 名	

明 細 書

1. 発明の名称

積層セラミック体用内部電極ペースト

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒子径0.1~10 μ mのCu₂Oと、前記Cu₂Oに対し0.5~10wt%の有機バインダーと、溶剤とを含有することを特徴とする積層セラミック体用内部電極ペースト。

(2) 平均粒子径0.1~10 μ mのCu₂Oに対し1~50wt%の無機成分を含有し、前記Cu₂O及び無機成分の固形分に対し0.5~10wt%の有機バインダーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層セラミック体用内部電極ペースト。

(3) 無機成分が積層セラミック体におけるセラミック材料と同一または、これを構成する元素もしくはその化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の積層セラミック体用内部電極ペースト。

(4) 無機成分が積層セラミック体における電

極材料である銅と固溶体を形成する元素もしくはその化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の積層セラミック体用内部電極ペースト。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は積層セラミックコンデンサやセラミック多層基板等の積層セラミック体の内部電極としても用いられる銅または銅を主成分とする合金層を形成するためにも用いられる電極ペーストに関するものである。

従来の技術

近年、電極層とセラミック層とを層状に積層一体化した積層セラミック体が積層コンデンサやセラミック多層基板等の電子部品として急速に需要が増大している。

ところで、従来の積層セラミックコンデンサは焼成温度が1300℃以上のチタン酸バリウム等をセラミック材料として用いており、内部電極材料としてはセラミック材料の焼成温度より融点か

特開昭64-89311(2)

高温であるPt、Pdなどの高価な金属を用いる必要があった。従って、製品コスト低減のため安価な卑金属を内部電極に用いようとする試みが成されている。

これに対し発明者は900～1000℃の低温で焼成可能な鉛ペロブスカイト酸化物を誘電体に用い銅または銅を主成分とする合金を内部電極に用いた積層コンデンサ素子を提案してきた。

またこれとは別にチタン酸バリウム系誘電体を用いNiを内部電極に用いた積層セラミックコンデンサが提案されており、その製造方法については特開昭60-178611号公報に記載の方法などが知られている。

一方、セラミック多層基板は焼成温度が1500～1700℃と高いアルミナをセラミック材料に用い、WやMoを内部電極（配線導体）とするアルミナ多層基板が主体であった。しかしながら、電子機器の高周波化とデジタル化に伴いセラミック材料の低誘電率化と内部電極（配線導体）の低抵抗化が強く望まれている。このため、1M

H₂における誘電率が8、7と低く（アルミナでは10）、900～1000℃と低温で焼成可能なAl₂O₃-CaO-SiO₂-MgO-B₂O₃をセラミック材料としNi、Cu、Au、AgまたはAg-Pd等を内部電極（配線導体）とするセラミック多層基板が提案されている。

以上示したような従来の銅または銅合金を内部電極とする積層セラミック体の内部電極形成に用いられていた内部電極ペーストは出発原料に銅合金または金属銅の粉末もしくは、CuOを用いていた。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上記のような従来の技術では克服すべき二つの問題点が生じる。このことは内部電極ペースト及びセラミック材料中に用いられる有機バインダーに起因している。

すなわち一番目の問題点は、セラミック材料をシート成形するために用いられる有機バインダー及び内部電極ペーストに含まれる有機バインダーが、内部電極材料の酸化が発生しないような非酸

化性雰囲気では完全に除去するのが困難で、有機バインダーのカーボナイズ現象が発生しやすく、焼成時にセラミック材料が残留しているカーボンにより還元され素子の絶縁抵抗の低下や焼結密度の低下が生じることにある。

次に二番目の問題点は、酸化性雰囲気では完全に有機バインダーを除去しようとする際に生じる。すなわち内部電極ペーストの出発原料に金属銅及び銅合金粉末を用いた場合、有機バインダー成分の除去（以下単にバインダーアウトと記す）の際に内部電極材料の酸化やこの際生じる体積膨張により、高周波における誘電相欠の増大やクラックが発生するといった問題点を有していた。また一方内部電極ペーストの出発原料にCuOを用いた場合には、酸化性雰囲気でのバインダーアウト時にクラックの発生は生じないが、焼成または還元処理工程においてCuOを金属銅に還元する際に、大きな体積収縮を生じ焼結体にクラックが発生したりセラミック層と電極層との間に空洞が生じる所謂デラミネーションが発生するといった問

題点を有していた。

以上述べたような問題点は、高密度及び高容量化等のために積層数の多い積層セラミック体ほど顕著にみられる。

また、内部電極ペーストの出発原料として金属を用いた場合には平均粒子径の小さい金属粉末が必要で、製造時の粉砕に要するコスト、及び防錆処理に要するコストなどのため単価では安価な卑金属の利点を十分に生かせないという問題点があった。

問題点を解決するための手段

本発明の積層セラミック体用内部電極ペーストは、出発原料に平均粒子径0.1～10μmのCu₂Oを用い、Cu₂OまたはCu₂Oと添加補強成分に対し0.5～10wt%の有機バインダー及び溶剤を添加したものである。

作用

本発明の積層セラミック体用内部電極ペーストを用いることにより、酸化性雰囲気にてクラックの発生等の問題を生じることなく有機バインダー

特開昭64-89311(3)

を完全に除去できカーボンの残留を防ぐことができるので、焼成時のセラミック材料の還元による絶縁抵抗の低下、焼成密度の低下を防ぐことができる。すなわち Cu_2O は金属銅に比べ CuO への酸化による体積膨張が約5%と小さいため酸化性雰囲気でのバインダーアウトの層クラックが発生しないのである。また、このバインダーアウト時に生成した CuO は250～650℃の低温でかつ比較的高酸素分圧で完全に還元されるため、バインダーアウト後のグリーンボディを適当な還元条件にて還元処理することにより良好な導電性を有する内部電極を得ることができる。また、 Cu_2O を出発原料に用いた場合には、 CuO を出発原料に用いた場合に比べ内部電極ペーストの印刷・乾燥後の焼成中における単位体積当たりの金属含有量が高いため、還元処理の際の体積収縮が小さく還元処理後のグリーンボディ及び焼結体にクラックやデラミネーションが発生しない。さらに、この還元処理後のグリーンボディを内部電極が酸化されず、セラミック材料が還元されない雰

囲気にて焼成することにより、セラミック層が緻密で絶縁抵抗が高く所望の特性を有するとともに、内部電極層が酸化物の介在がなく良好な導電性を有する完全な金属銅である積層セラミック体が得られることとなる。

また、無機成分として積層セラミック体に用いるセラミック材料を構成する元素または、これを含む化合物の形で添加したり、セラミック材料と親和性のあるガラスフリット等を添加することにより、内部電極層とセラミック層との接着性を向上させることができる。

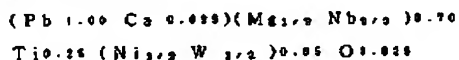
さらに、用いるセラミック材料の焼結温度や必要とする電極の特性に応じて銅と合金をつくる他の金属元素を金属、酸化物もしくは他の化合物の形で添加することにより銅合金内部電極層を得ることができる。

実施例

以下に本発明の内部電極ペーストを積層セラミック体として積層セラミックコンデンサに適用した場合の実施例について説明する。

実施例1

誘電体セラミックとして次に示す組成式で表わされる材料を用いた。



誘電体セラミック粉末は通常のセラミック製造方法に従い製造した。仮焼条件は800℃で2時間とした。粉碎した仮焼粉末は仮焼粉末に対し有機バインダーとして5wt%のポリビニルブチラール樹脂、可塑剤として3wt%のジブチルフタレート、50wt%の溶剤と共にボールミルで混合しドクターブレードを用い厚さ35μmにシート化した。内部電極ペーストとしては、それぞれ平均粒子径0.05μm、0.1μm、1.2μm、10μm、12μmの5種類の平均粒子径をもつ Cu_2O (Cu_2O として純度99%) または平均粒子径1.2μmの銅及び平均粒子径1.2μmの CuO を出発原料として用いた。この銅 Cu_2O 、または CuO に対し0.3wt%、0.5wt%、2.5wt%、10wt%、15wt%のエチルセルロー

スと45wt%のテレピン油を溶剤として添加し三本ロールで混練し電極ペーストとしスクリーン印刷法を用い誘電体セラミックグリーンシート上に内部電極パターンを印刷した。この時の印刷厚みは12～18μmであった。これを電極が左右交互に引き出されるように適宜に切断した。

このようにして作成した積層体は磁器ボート内に粗粒ジルコニアを敷きその上に載せ空气中で昇温速度12℃/hrにて600℃まで昇温し600℃にて5時間保持してバインダーアウトした。

第1図に示すように、バインダーアウトした積層体試料14を載せた磁器ボート12を管状炉中の内径50mmの炉心管11の内部に入れ、20℃3wt%アンモニア水15をバブリングした窒素ガスを毎分1リットル流し450℃で8時間保持し、内部電極を還元した。

第2図に焼成時の積層体を入れるマグネシア磁器容器の断面を、また第3図に焼成炉炉心管の断面をそれぞれ示す。マグネシア磁器容器21内には上述の仮焼粉22を体積の1/3程度敷きつめ

特開昭64-89311(4)

た上に200メッシュのZrO₂粉23を約1mm置き、そのうえに内部電極を還元処理した被覆体25を敷いた。マグネシア磁器の蓋24をし、管状電気炉の炉心管26内に挿入し、炉心管内をロータリーポンプで脱気したのちN₂-H₂混合ガスで置換し、酸素分圧が 1×10^{-4} となるようN₂とH₂ガスの混合比を調節しながら混合ガスを流し、980℃まで400℃/hrで昇温し2時間保持後、400℃/hrで降温した。炉心管内のPo₂は挿入した安定化ジルコニア酸素センサー27の大気側と炉内側部に構成した白金電極から引き出した電極間の電圧E(V)から次式から求めた。

$$Po_2 = 0.2 \cdot \exp(4FE/RT)$$

ここでFはファラデー定数96485クーロン、Rはガス定数8.3144J/deg·mol、Tは絶対温度である。

積層セラミックコンデンサの外形は2.8x1.4x0.9mmで、有効電極面積は一層当たり1.3125mm²(1.75x0.75mm)、電極層の厚みは3.0-4.0μm、誘電体層は一層当たり25.0μmで有効層数は20層、上下に

無効層を7層ずつ設けた。このようにして得られた積層セラミックコンデンサに外部電源としてIn-Ga合金を接続し、室温における容量、tanδを1Vの交流電圧を印加し1kHzの周波数で測定した。また抵抗率は50V/mmの電圧を印加後1分値から求めた。

第1表に容量、tanδ、抵抗値、及び得られた積層セラミックコンデンサの構造欠陥や製造工程中に発生した問題点を備考欄に示した。

(以下空白)

第1表

試料No	出発原料	エチルセルロース含有率(wt%)	容量tanδ (nF×10 ⁻⁴)	抵抗 (Ω)	備考
1*	銅 0.5μm	2.5	-	-	バインダーアウト後クラック発生
2	CuO 1.2μm	2.5	-	-	還元処理後クラック発生
3	CuO 0.05μm	2.5	98	48	セラミックス層剥離
4	CuO 0.1μm	2.5	129	32	3.0×10 ¹¹
5	CuO 1.2μm	2.5	138	26	5.0×10 ¹¹
6	CuO 10μm	2.5	136	28	4.0×10 ¹¹
7*	CuO 12μm	2.5	-	-	バインダーアウト後クラック発生
8	CuO 1.2μm	0.3	-	-	内部電極ペースト印刷時クラック発生
9	CuO 1.2μm	0.5	135	28	4.5×10 ¹¹
10	CuO 1.2μm	10	130	30	4.3×10 ¹¹
11*	CuO 1.2μm	15	-	-	バインダーアウト後クラック発生

注1：試料番号に*印を付けたものは、本発明の範囲外のことであることを示す。
注2：-印は測定不可能であったことを示す。

第1表から明らかなように、出発原料としてはバインダーアウト時のクラックや還元処理時及び焼成時のデラミネーションの発生しないCu₂Oが好ましい。また、その平均粒子径としては0.1~10μmが好ましいことがわかる。すなわち0.1μmより小さい場合には、内部電極ペースト印刷時のパッキングが充分でなく密着の密度が低く還元処理後クラックが発生したり焼成時にデラミネーションが発生することとなる。一方、10μmより大きい場合にはバインダーアウト時にCu₂Oの酸化による体積膨脹によりクラックが発生する。

有機バインダーの添加量としては、Cu₂Oに対し0.5~10wt%が最適であると思われる。有機バインダーの添加量が0.5wt%未満では電極ペーストとしてのチクソ性が低下し印刷時に密着が発生し好ましくない。一方、10wt%より多いとバインダーアウト時に有機バインダーの分解により発生する多量の分解ガスによりクラックが発生し好ましくない。

特開昭64-89311(5)

ところで、実施例1では有機バインダーとしてエチルセルロースを用いたがアクリル樹脂等の他の有機バインダーを用いてもよい。

実施例2

誘電体セラミック材料、およびそのシート化については実施例1と同様の方法を用いた。

内部電極ペーストとしては平均粒径1.2 μm の Cu_2O (Cu_2O として純度99%)を出発原料に用い、 Cu_2O に対し0.5~60wt%の無機成分(第2表に示すような誘電体セラミック材料と同一またはこれを構成する元素もしくはその化合物)、さらにこの Cu_2O 及び無機成分に対し2.5wt%のエチルセルロースと5wt%のテレピン油を溶剤として添加して三本ロールで混練し電極ペーストとしスクリーン印刷法を用い、誘電体セラミックグリーンシート上に内部電極パターンを印刷した。これを電極が左右交互に引き出されるように積層し切断した。また、このとき有効層数が20層及び40層の試料を作製した。

このようにして作製した積層体を実施例1と同

様にして還元処理及び焼成を行い積層セラミックコンデンサを作製し、In-Ga合金を外部電極として塗布した。この試料について室温における容量、 $\tan \delta$ を1Vの交流電圧を印加し1kHzの周波数で測定した。また抵抗率は50V/mmの電圧を印加後1分値から求めた。

第2表に容量、 $\tan \delta$ 、抵抗値、及び得られた積層セラミックコンデンサの製造欠陥や製造工程中に発生した問題点を箇条書きに示した。

(以下空白)

第2表

試料	無機成分 成分名	誘電体セラミック材料 と同一	添加量 (wt%)	有効層数 (層)	$\tan \delta$ ($\times 10^{-4}$)	抵抗 (Ω)	備考
12	誘電体セラミック材料	と同一	0.5	20	137	3.2×10^4	表示初期クラック発生
13	"	"	0.5	40	-	-	
14	"	"	1	40	276	1.2×10^4	
15	"	"	10	40	276	1.8×10^4	
16	"	"	50	40	240	2.0×10^4	
17	"	"	60	40	105	1.0×10^4	
18	PbO	"	10	40	273	0.8×10^4	
19	PbNi ₂ W ₁₀ O ₃₀	"	10	40	260	1.3×10^4	
20	TiO ₂	"	10	40	268	1.5×10^4	
21	W	"	10	40	270	1.3×10^4	

注1: 試料番号に3印を付けたものは、本発明の範囲外の比較例であることを示す。

注2: 1印は測定不可能であることを示す。

第2表から明らかなように、誘電体セラミック材料と同一またはこれを構成する元素もしくはその化合物を1~50wt%添加することにより積層数を増加させても内部電極とセラミックとの接着強度が向上し、還元処理後のクラックや焼成後のデラミネーションのない良好な積層セラミックコンデンサが得られる。ここで無機成分の添加量を1wt%未満にすると接着強度の向上が不充分で積層数を40層といったような多積層にするとバインダーアウト後の還元処理により Cu_2O が金属銅に還元される際の体積収縮が大きくなりクラックが発生したりする。一方、無機成分の添加量が50wt%を超えると内部電極層が網目状になったり電極としての連続性が低下し電極としての機能を果たさなくなり好ましくない。

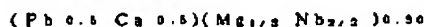
なお、本実施例では誘電体セラミック材料と同一またはこれを構成する元素もしくはその化合物を添加した場合についてのみ示したが、セラミック材料と親和性のあるホウケイ酸塩結晶ガラス等のガラスフリットを無機成分として添加しても同様

特開昭64-89311(6)

の効果が得られる。

実施例3

誘電体セラミックとして次に示す組成式で与えられる材料を用いた。



シート化については実施例1及び2と同様の方法を用いた。

内部電極ペーストとしては平均粒径1.2 μm の Cu_2O (Cu_2O として純度99%)を出発原料に用い、銅と合金を形成する金属として平均粒径1.0 μm のNiを Cu_2O に対し40wt%添加した、次にこの Cu_2O 及びNiに対し2.5wt%のエチルセルロースと4.5wt%のテレビン油を溶剤として添加して三本ロールで混練し、電極ペーストとしスクリーン印刷法を用い誘電体セラミックグリーンシート上に内部電極パターンを印刷した。これを電極が左右交互に引き出されるように積層し切斷した。また、このときの有効積層数は20層とした。

により銅が粒状となり内部電極としての機能を失うため容量が得られなくなったと考えられる。一方、本発明のNiを含有した内部電極ペーストを用いた場合には、この合金の融点が1150℃を越えるため焼成中に溶融することなく内部電極が焼結し良好な内部電極をもつ積層セラミックコンデンサが得られることとなる。

なお、本実施例では金属Niを用いたが、その他の化合物の形で用いても同様の効果が得られる。また、その他の銅と合金を形成する金属もしくはその化合物を添加することにより内部電極材料の融点や導電性等の特性を制御することができる。さらに、実施例2で示したように、積層数の多い積層セラミック体において、内部電極層とセラミック材料層との接着強度を改善する目的で添加した組織成分を銅と合金を形成する金属もしくはその化合物と同時に添加することにより、積層数の多い積層セラミック体に適した内部電極ペーストが得られる。

以上の三つの実施例より明らかなように、本発

次にこの積層体を実施例1及び2と同様にして還元処理したのち、1150℃にて酸素分圧が 1×10^{-9} となるような条件にて焼成した。

一方、比較例としてNiを含まない内部電極ペーストを作製し、上記と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

このようにして得られた積層セラミックコンデンサにIn-Ga合金を外部電極として塗布した。この試料について室温における容量、tan δ を1Vの交流電圧を印加し1kHzの周波数で測定した。

その結果、Niを含有した本発明による内部電極ペーストを用いた試料においては、容量が1.2nFでtan δ が 2.0×10^{-3} と良好な結果が得られた。一方、比較例としてNiを含有しない内部電極ペーストを用いた試料では容量が得られなかった。

このことは、焼成温度が1150℃と高くNiを含有しない場合には、銅の融点1083℃を越えるため焼成中に銅が溶融し、この際の表面張力

明による平均粒径0.1~10 μm の Cu_2O と、 Cu_2O に対し0.5~10wt%の有機バインダー、さらに溶剤を含有することを特徴とする積層セラミック体用内部電極ペーストもしくは、 Cu_2O に対し1~50wt%のセラミック材料と同一または、これを構成する元素もしくはその化合物または銅と固溶体を形成する元素もしくはその化合物を組織成分として含有することを特徴とする積層セラミック体用内部電極ペーストを用いることにより過欠陥のない良好な積層セラミック体が得られることとなる。

なお、本実施例では積層セラミック体として積層セラミックコンデンサに因って説明したが、セラミック多層基板やセラミック積層アクチュエータ等の他の積層セラミック体において本発明の内部電極ペーストを用いることにより同様の効果が得られることは言うまでもない。

発明の効果

本発明の内部電極ペーストを用いることにより、クラックやデラミネーション等の構造欠陥の

特開昭64-89311(7)

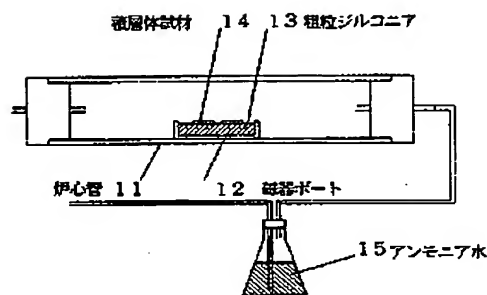
発生しない信頼性の優れた銅または銅合金を内部電極とする積層セラミック体を得ることができるとともに、積層セラミック体の多層積層化が可能となり部品の高性能化と高密度実装が可能となる。また銅金属粉末より安価な銅酸化物粉末を内部電極の出発原料に利用でき、電極コストを削減できる。

4. 図面の簡単な説明

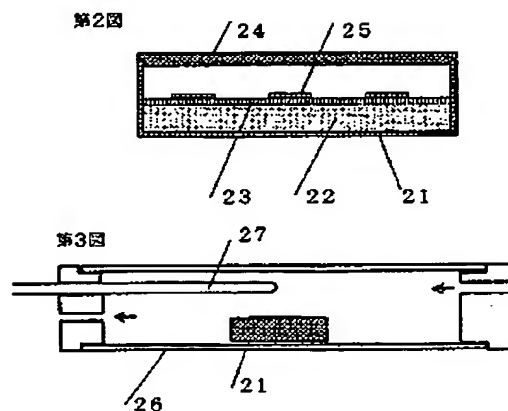
第1図は本発明の一実施例における内部電極の還元装置を示す断面図、第2図は焼成時のマグネシア容器の断面図、第3図は焼成炉炉心管断面図である。

11…炉心管、12…通器ポート、13…粗粒ジルコニア、14…積層体試料、15…アンモニア水。

代理人の氏名 井田士、中尾敏男 ほか1名



第1図



第2図

第3図